云 南 植 物 研 究 1992; 14 (2): 215—223
Acta Botanica Yunnanica

矮陀陀碱 A、B 及螺旋富贵草碱 B 的化学结构

邱明华 聂瑞麟 李忠荣 周 俊
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明 650204)

摘要 本文报道从金丝矮陀陀 (*Pachysandra axillaris*) 中得到的 3 个新甾体生物碱。通过光谱分析及化学转化，它们的结构分别确定为：矮陀陀碱 A (1)，20α–二甲胺基–16β–羟基–3α–N–甲基苯甲酰胺基–4β–乙酰氧基–5α–孕甾烷；矮陀陀碱 B (2)，20α–二甲胺基–12β–羟基–3α–N–甲基苯甲酰胺基–4β–乙酰氧基–5α–孕甾烷；螺旋富贵草碱 B (3)，16β–羟基–螺旋富贵草碱。同时还报道了一个文献未记载过、我们目前尚无法解释清楚的奇异现象，即化合物 1 中 19–CH_3 的 ^{13}C NMR 信号很清晰，但 ^{1}H NMR 中未出现这个信号，且 ^{13}C– ^{1}H 异核相关谱中也未发现有它们的相关点。

关键词 金丝矮陀陀；矮陀陀碱 A、B；螺旋富贵草碱 B；富贵草型生物碱

CHEMICAL STRUCTURES OF PAXILLARINE A,B AND SPIROPACHYSINE B

QIU Ming–Hua, NIE Rui–Lin, LI Zhong–Rong, ZHOU Jun
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

Abstract This paper describes the chemical structural elucidations of the three new steroidal alkaloids from *Pachysandra axillaris* Franch. On the basis of the spectral analyses of MS, IR, ^{1}H, ^{13}C NMR and DEPT spectra and chemical evidences. They are Paxillarine A (20α–dimethylamino–16β–hydroxy–3α–N–methyl, benzoylamino–4β–acetoxyl–5α–pregnane) (**1**); Paxillarine B (20α–dimethylamino– 12β–hydroxy– 3α–N–methyl, benzoylamino–4β–acetoxyl–5α–pregnane) (**2**) and spiropachysine B (16β–hydroxyl–spiropachysine) (**3**), respectively. In addition, we wish to present in this paper the unusual phenomenon, which the C–19 signal appeared obviously in ^{13}C NMR and DEPT spectra of axillarine A (**1**), however the 19–CH_3signal in ^{1}H NMR and the 19–CH_3 correlation signal point with C–19 in ^{13}C– ^{1}H HETCOR were unappear.

Key words *Pachysandra axillaris;* Paxillarine A,B; Spiropachysine B; Pachysandra alkaloids

我们曾报道了金丝矮陀陀 (*Pachysandra axillaris* Franch.) 植物中的甾体生物碱矮陀陀胺碱 A、B (pachyaximine A and B) [1] 和异螺旋富贵草碱 (iso–spiropachy–

1991年6月收稿，同年10月定稿。

sine)[2]、矮陀陀甙 A 和 B (pachyaxioside A and B)[3]等的化学结构。本文报道富贵草中含氧较多的 3 个新化合物矮陀陀碱 A、B 及螺旋富贵草碱 B (paxillarine A,B and spiropachysine B) 的结构测定。矮陀陀碱 A、B 是两个这类生物碱中氧化程度较高，而且光谱上较为特殊的化合物，因而划归为一小组报道。

	R_1	R_2
1	H	OH
2	OH	H

3

矮陀陀碱 A (1) 无色针状结晶 (丙酮). mp 256—258℃, $[\alpha]_D^{20}$+77.7° (c 0.515, $CHCl_3$)。IR 的吸收 1620, 1600, 1450 cm^{-1} 示分子中苯甲酰胺基的存在，而 1720, 1240 cm^{-1} 吸收示有酯基存在。质谱分子离子峰 m/z 539 (M^++1), 538 (M^+) 结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 数据可推出相应的分子式 $C_{33}H_{50}N_2O_4$，测定高分辨质谱

M+ → b 494 (16) —HOAc→ c 434(13)

a 72 (100) d 174 (5.5) e 136 (12) f 105 (26)

图 1. 矮陀陀碱 A 的质谱解析

Fig.1 MS analyses of paxillarine A

(HRMS)，其分子离子峰 M^+为 538.3805 得出分子式为 $C_{33}H_{56}N_2O_4$，支持了上述推测。化合物 **1** 的质谱中，基峰 m／z 72 (100) 是 20α–二甲胺孕甾生物碱的支链产生的特征碎片[4]；仔细分析质谱，我们便可以将各质谱解析成如图 1 所示的各个分子碎片产生，由此得到了分子结构的许多信息。其 ^{13}C NMR 的甲基碳信号 δ 14.28 (CH_3)，18.48(CH_3)，9.80(CH_3) ppm 为 18，19，21–碳信号；δ170.75 (C=O)，20.95(CH_3) ppm 的信号示乙酰基的存在。有一羟基碳出现在 δ72.56 (CH) ppm 提示有一个 CH–OH 碎片存在；比较矮陀陀胺碱 B (pachyaximine B)[1] 的 B、C、D 环数据，推测羟基在 16–位上，一组低场位移数据 δ 171.96 (C=O)，137.16 (CH)，128.33 (2×CH)，126.59 (2×CH)，129.20 (CH) ppm，表明苯甲酰基的存在。^1H NMR 的信号 δ2.921 (3H，brs) 及 2.234 (6H，s) ppm 表明 N–CH_3，NMe_2 官能基的存在，δ4.303 (1H，m) ppm 与矮陀陀胺碱 B 的 16–H 非常近似，示为 16–H 信号，而乙酰甲基信号在 2.032 (3H，s) ppm 与乙酰氧基偕碳的 4–H 信号为 δ5.378 (1H，dd，J=6.3，6.3Hz) ppm 三重峰，这个信号与去掉乙酰基后的 1a 的 4–H 信号相对应，且与富贵草碱 A (pachysandrine A) 的 4–H 信号非常类似的[5,*]。从而说明了 3–位上取代基 α 构型，而 4–位上乙酰氧基也处于 β 构型。甲基信号 δ 0.862 (s)，0.932 (d，J=6.4Hz) ppm 可分别指定为 18，21–CH_3 信号；奇怪的是，^1H NMR 中没有明显的 19–CH_3 信号出现，在 ^{13}C– ^1H 异核相关谱中也没有相关点 (图 2)。我们也是首次碰到 ^{13}C NMR 中出现相当清晰的甲基信号，而 ^1H NMR 中没有出现 19–CH_3 的信

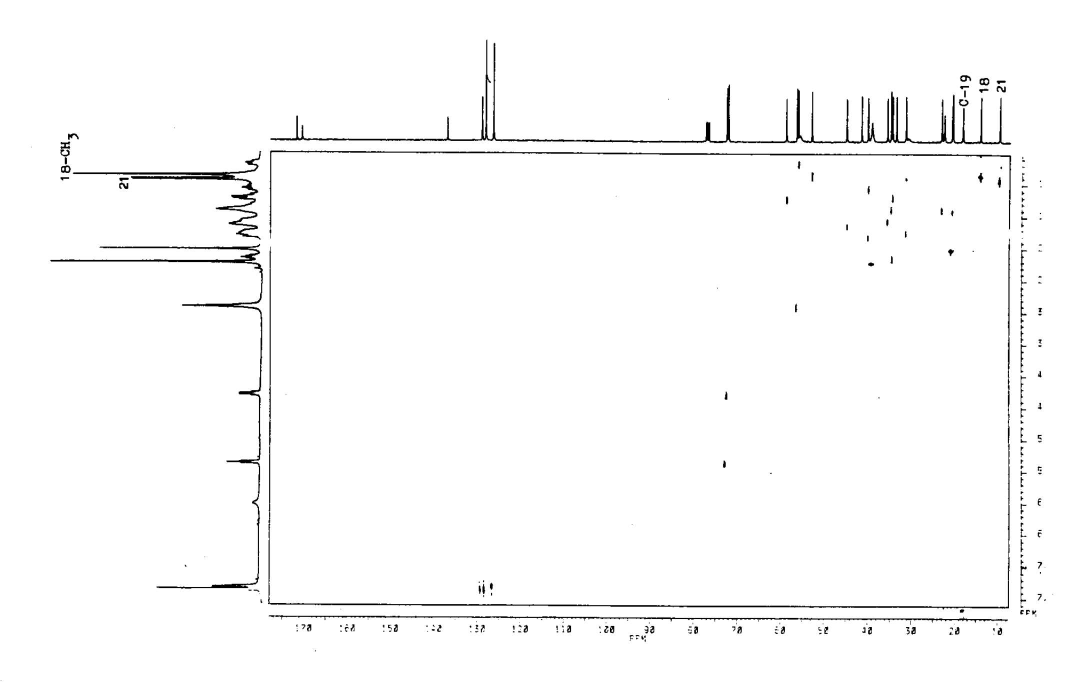


图 2.　化合物 1 在 $CDCl_3$ 中的 ^{13}C– ^1H 异核相关谱

Fig.2　^{13}C– ^1H HETCOR spectrum of compound 1 in $CDCl_3$

*　菊池彻教授提供的资料 (待发表)。

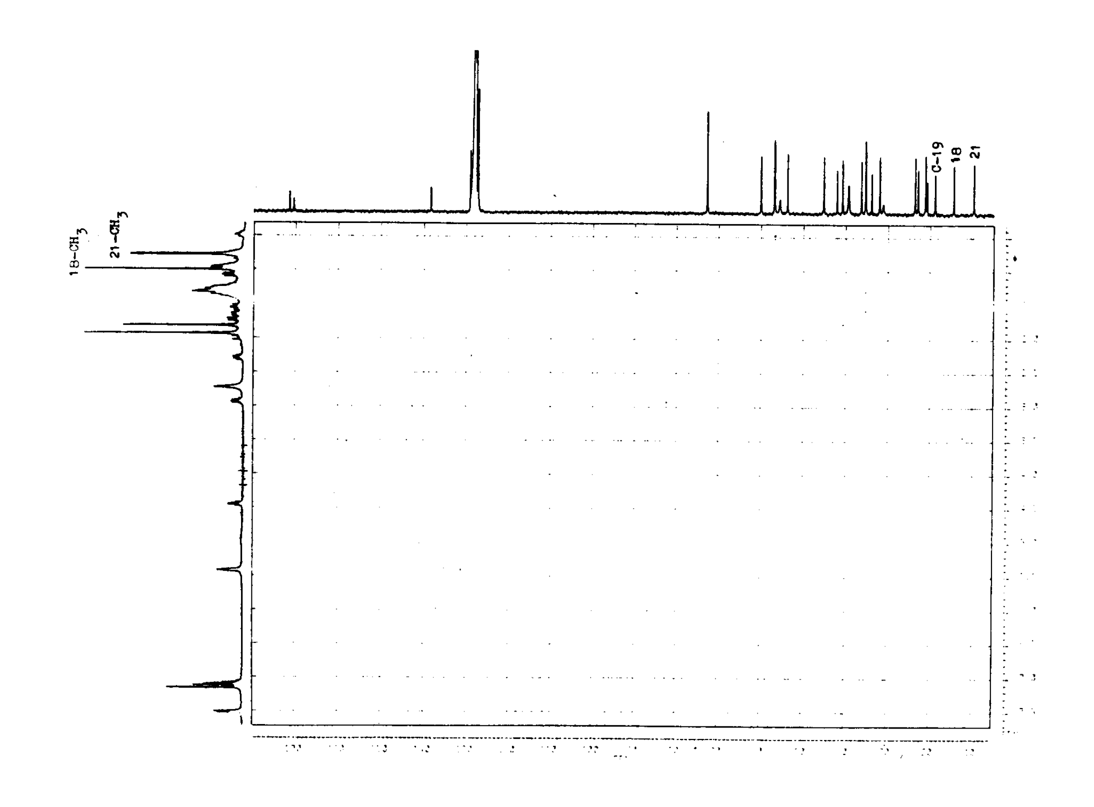


图 3. 化合物 1 在 C_6D_6 中的 $^{13}C-{}^1H$ 异核相关谱

Fig.3 $^{13}C-{}^1H$ HETCOR spectrum of compound 1 in C_6D_6

号，$^{13}C-{}^1H$ 异核相关谱中也没有观察到相关点这样奇怪的现象。因而，又在 C_6D_6 溶剂中测了 $^{13}C-{}^1H$ 异核相关谱，仍出现了上述现象（图 3），在更高场搜寻 $19-CH_3$ 信号也没有观察到。据研究，这种现象与外磁场有一定关系，将另文报道。为了观察官能团对其 NMR 的影响，**1** 用 $NaOCH_3$ 碱解去掉乙酰基，结果 $-COCH_3$ 信号消失，2,3,4-位化学位移略有变化，其他数据基本与 **1** 的数据一致（表 1），1a 的 ^1H NMR 中，16-H 信号在 δ 4.306（1H，m）ppm 形状也与 **1** 完全一样；$N-CH_3$，NMe_2 出现 δ 2.917（3H，brs），2.232（6H，s）ppm。而 4-H 则从 δ5.378 ppm 移向高场 δ 3.880（1H，dd，J＝4.92，4.92Hz）ppm，峰形不变，但偶合常数略小，这是由于脱去乙酰基后立体位阻减小，4-H 与 3，5-H 的二面角增大而使 J 值变小。1a 中出现 δ 0.831（3H，s），0.915（3H，d，J＝6.4Hz）ppm 信号可归宿于 18，$21-CH_3$，但也没有出现 $19-CH_3$ 信号。为了观察 $19-CH_3$ 信号，将 **1** 用 $LiAlH_4$ 还原，得到去掉乙酰基的苄胺产物 1d。其质谱出现分子离子峰 m／z 482（M^+），其 ^{13}C NMR 数据很容易指定如表 1。而 1d 的 ^1H NMR 中，$N-CH_3$，$N-Me_2$ 信号出现在 δ 2.138（3H，s），2.353（6H，s）ppm，而 16-H 为 δ 4.310（1H，m）ppm，4-H 则出现在 δ 3.854（1H，m） ppm，而苄氢 $C_6H_5-CH_2$ 则以 AB 系统信号出现在 δ 3.551（2H，AB，J＝13.82Hz，D＝18.02 Hz）ppm，由于苄胺中氮的影响造成这两个氢的裂分。而 1d

中甲基信号 δ 0.850 (3H, s), 0.930 (3H, d, J=6.4Hz), 1.096 (3H, s) ppm 可归宿为 18, 21, 19−CH_3，即 1d 的 ^{1}H NMR 就出现了清晰的 19−CH_3 信号。为研究富贵草型生物碱的 ^{13}C NMR 谱，还将 **1** 用 CrO_3／AcOH 氧化，25% H_2SO_4 脱水，得到产物 1b，1c；还用 BF_3／ether 处理得到 1e，分别指定了 ^{13}C NMR 数据。在路易斯酸 BF_3 的作用下，苯甲酰基与 4−位碳发生分子内亲核取代反应，产生 1e。这是 3、4 位碳具有类似取代基团的富贵草生物碱中发生的一个比较特征的反应 [4]。通过讨论上述 ^{13}C NMR 数据，矮陀陀碱 A 的结构为 20α−二甲胺基−16β−羟基−3α−N−甲基苯甲酰胺基−4β−乙酰氧基−5α−孕甾烷 (20α−dimethylamino−16β−hydroxyl−3α−N−methyl, benzoylamino−4β−acetoxyl−5α−pregnane) (**1**)。

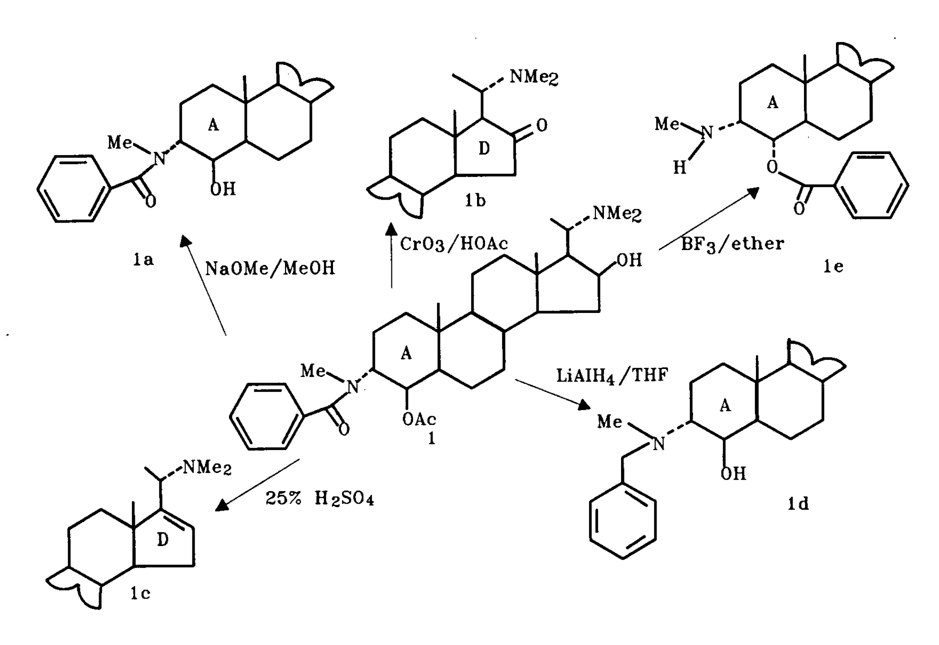


图 4. 化合物 1 及其衍生物的结构

Fig.4 Structures of compound 1 and its derivatives

矮陀陀碱 B (2)　无色针状结晶 (丙酮−二氯甲烷)，mp 233—234℃，$[\alpha]_D^{20}$+65.2 (c 0.537, $CHCl_3$)。其 IR 吸收 ν1626，1600，1440 cm^{-1} 示分子中有苯甲酰基存在，吸收 1728，1238cm^{-1} 是酯基的振动。MS 出现分子离子峰 m／z 538 (M^+)，结合 ^{13}C NMR 及 DEPT 数据可推出分子式为 $C_{33}H_{50}N_2O_4$，为矮陀陀碱 A 的同分异构体。测定高分辨质谱，分子离子峰 M^+538.3760 得出分子式为 $C_{33}H_{50}N_2O_4$，与上述推测吻合。质谱中基峰 m／z 72 (100) 为 20α−二甲胺基孕甾烷型生物碱的特征碎片 [4]。从 ^{13}C NMR 可将甲基信号 δ 15.07(CH_3)，18.29(CH_3)，9.55(CH_3) ppm 指定为 18, 19, 21−CH_3；一组数据 δ 171.16 (C=O)，137.14 (c)，128.14 (2×CH)，126.59 (2×CH)，129.20 (CH) ppm 表明分子中有苯甲酰基的存在，而乙酰基的信号是 δ 170.75 (C=O)，20.94 (CH_3) ppm。与 **1** 的 ^{13}C NMR 比较，A、B 环数据基本一致，而 D 环则与无取代的数据相近。有一个羟基的信号在 δ 77.70 (CH) ppm，推测 OH 在 12−位上；这样可将 ^{13}C NMR 数据指定如表 1。 ^{1}H NMR 中，N−CH_3，N−Me_2 信号出现在 δ

2.921(3H, brs), 2.334(6H,s)ppm，乙酰甲基在 δ 2.016 (3H, s) ppm，4–H 在 δ 5.370 (1H, dd, J＝6.0, 6.0Hz) ppm，而另一低场质子的信号 δ 3.229(1H, dd, J＝4.3, 10.4Hz) ppm，是一明显的四重峰为 12–H，可圆满解释 12β–OH 的 β 构型。至此矮陀陀碱 B (**2**) 的结构可以确定为 20α–二甲胺基–12β–羟基–3α–甲基苯甲酰胺基–4β–乙酰氧基–5α–孕甾烷 (20α–dimethylamino–12β–hydroxy–3α– N–methyl, benzoylamino–4β–acetoxyl–5α–pregnane)。**2** 的 ^{1}H NMR 的甲基信号 δ 0.708 (3H,s), 1.126(3H, d, J＝7.1Hz) ppm 可以归宿于 18, 21–CH_3，但与 **1** 一样，此化合物的 ^{1}H NMR 也未出现 19–CH_3 的信号。这种现象的发生与化合物结构有什么关系，正在研究中。

螺旋富贵草碱 B (3) 无色针状结晶 (乙酸乙酯)，mp 294—296℃，$[\alpha]_D^{22}$+31.5° (c 0.921, $CHCl_3$)。质谱出现分子离子峰 m／z 478 (M^+)，结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 可推测出分子式为 $C_{31}H_{46}N_2O_2$，元素分析结果证实了这个分子式。质谱中基峰 m／z 72 (100) 示分子中有 20α–二甲胺基侧链[4]。^{13}C NMR 中，甲基信号 δ 14.33(CH_3), 11.51(CH_3), 9.83(CH_3) ppm 可指定为 18, 19, 21–CH_3，一组低场信号 δ 167.88(C＝O), 130.75(C), 152.64(C), 127.77(CH), 123.30(CH), 120.92(CH), 131.58(CH) ppm 提示分子中有二取代苯甲酰胺基的存在，N–CH_3，N–Me_2 出现在 δ 29.48 (CH_3)，39.76 (2×CH_3) ppm，综合分析 ^{13}C NMR 数据，可看到 A、B、C 环及邻二取代苯甲酰胺基与螺旋富贵草碱 (spiropachysine) 是吻合的，螺环季碳信号出现在 δ 64.02(C) ppm，所不同的是化合物 **3** 多了一个 OH，C、D 环的 ^{13}C NMR 数据则与 **1** 的相当接近，因而这 OH 可能接在 16–位上。^{1}H NMR 数据证实了从 ^{13}C NMR 得到的推测，18, 19, 21–CH_3 信号出现在 δ 0.909 (3H, s), 1.018(3H, s), 0.955(3H, d, J＝6.4Hz) ppm，N–CH_3，N–Me_2 信号出现在 δ 3.376 (3H, s), 2.252(6H, s) ppm. 而另一个质子出现在 δ 4.332(1H, m) ppm 为 16–H，峰形与 **1** 的 16–H 完全一致。可知螺旋富贵草碱 B 的化学结构为 16β–羟基–螺旋富贵草碱 (16β–hydroxyl–spiropachysine) (**3**).

表 1. 化合物 1—3 的 ^{13}C 化学位移 ($CDCl_3$)

Table 1. ^{13}C NMR chemical shifts of compounds 1—3 ($CDCl_3$)

C	SP*	3	2	1	1a	1b	1c	1d	1e
1	35.56	35.56	35.76	35.90	36.18	35.71	35.59	33.27	34.90
2	32.29	32.26	22.75	22.75	24.05	22.69	22.62	19.71	22.53
3	63.85	64.02	33.86	33.82	35.11	34.03	33.92	64.84	57.67
4	39.78	39.76	72.96	72.86	72.61	72.81	72.69	73.69	75.93
5	42.49	42.45	45.40	45.22	46.58	45.24	45.08	44.56	43.70
6	28.79	28.69	23.53	23.33	24.05	23.26	23.14	25.80	23.09
7	31.85	31.91	31.14	31.62	32.12	31.53	31.42	32.55	31.25
8	35.11	35.01	33.86	35.90	35.11	36.44	36.32	35.05	34.65
9	55.05	54.68	51.21	56.38	56.49	56.07	55.92	55.70	54.15
10	35.62	35.14	34.05	34.72	34.19	34.77	34.64	36.01	37.80
11	20.98	20.76	25.56	20.79	20.57	20.77	20.69	20.09	20.37

续　表 1

C	SP*	3	2	1	1a	1b	1c	1d	1e
12	39.82	39.76	77.70	39.44	39.43	39.39	39.35	40.01	40.16
13	41.68	41.75	49.12	41.82	41.80	43.38	43.40	41.80	41.59
14	56.70	53.49	54.38	53.25	53.44	50.02	55.92	53.57	53.36
15	23.99	34.75	23.53	34.72	34.91	39.39	34.33	34.76	34.90
16	27.67	72.57	28.21	72.56	72.61	205.07	128.94	72.64	72.77
17	54.64	59.18	54.98	59.14	59.07	56.07	147.875	59.12	58.71
18	12.41	14.33	15.07	14.28	14.32	19.66	17.63	14.28	14.09
19	11.50	11.51	18.29	18.48	18.13	18.42	18.40	15.23	12.92
20	61.03	56.77	62.57	56.74	56.75	56.07	49.89	56.80	56.90
21	9.92	9.83	9.55	9.80	9.81	14.02	13.13	9.78	9.77
NMe_2	39.90	39.76	43.92	40.38	40.28	34.77	37.83	39.44	39.41
NMe	29.44	29.48	55.90	55.95	53.54	56.30	55.92	35.05	41.59
C=0	167.85	167.88	171.16	171.96	173.29	172.04	172.04	59.42	165.84
1′	130.79	130.75	137.14	137.16	136.68	137.16	136.96	140.36	130.24
2′	152.69	152.64	128.14	128.33	128.35	128.86	128.36	126.64	128.33
3′	127.74	127.77	126.59	126.59	127.15	126.65	126.56	128.56	129.45
4′	123.29	123.30	129.20	129.20	129.57	129.90	129.27	128.16	132.86
5′	120.92	120.92	126.59	126.59	127.15	126.65	126.56	128.56	129.45
6′	131.56	131.58	128.14	128.33	128.35	128.86	128.36	126.64	128.33
4-OAc			170.75	170.75		170.77	170.75		
			20.94	20.95		20.94	20.98		

* SP= spiropachysine.　　^{13}C NMR 数据均依据 DEPT 谱指定。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正。^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR、DEPT、相关谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定，内标 TMS，溶剂 $CDCl_3$，C_6D_6；化学位移 δ（ppm）。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定，电子轰击（EI）：20eV。其中化合物 1 和 2 的高分辨质谱（HRMS）及 1 的质谱用 JEOL JMS-DX 300 质谱仪测定. IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定，KBr 压片。旋光度用 JASCO J-20C 型自动记录旋光仪测定。元素分析用 EA-1106 型元素分析仪测定。

金丝矮陀陀全株植物样品 45 kg 用 95%EtOH 提取，所得到的浸膏用 5% HOAc 溶液处理后得到粗碱，粗碱溶于氯仿，用不同 pH 值的缓冲溶液分配提取得到不同碱性的生物碱部分。用不同 pH 缓冲溶液分配后残留的氯仿溶液部分，浓缩后得 Pa-W-A 部分约 566 g，用丙酮溶解过滤除去不溶解部分，然后丙酮液浓缩即有固体析出，这粗品部分 Pa-W-AB 约 125 g 重，经氧化铝，硅胶反复柱层析，得到矮陀陀碱 A（1）约 7.2 g，矮陀陀碱 B（2）约 50 mg，得率分别为 0.016%，0.00011%。从丙酮母液中分出螺旋富贵草碱 B（3）约 120 mg，得率为 0.00027%。

矮陀陀碱 A（1）　无色针状结晶（丙酮），mp 256—258℃，$[\alpha]_D^{20}$+77.7°（$CHCl_3$, c 0.515). IR

$\nu_{max}^{nujol}cm^{-1}$: 3240, 2930, 2860, 1720, 1620, 1600, 1450, 1380, 1255, 1240. HRMS m/z: M^+(21%) 538.3805 给出分子式为 $C_{33}H_{50}N_2O_4$. MS m/z (%): 539 $[M+1]^+$(6), 538 $[M]^+$(14), 523 $[M-CH_3]^+$(11), 494 $[b]^+$(16), 434 $[c]^+$(13), 255(1), 174(5.5), 136 $[e]^+$(12), 105 $[C_6H_5CO]^+$(26), 72 $[a]^+$(基峰 100). ^1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$): 7.321—7.379 (5H, m, C_6H_5), 6.093 (1H, brs, OH), 5.378 (1H, dd, J=6.3, 6.3Hz, H−4), 4.303 (1H, m, H−16), 2.921 (3H, brs, NCH_3), 2.234 (6H, s, NMe_2), 2.032 (3H, s, $COCH_3$), 0.932 (3H, d, J=6.4Hz, CH_3−21), 0.862 (3H, s, CH_3−18). ^{13}C NMR 数据见表1。矮陀陀碱 A (1) 的去乙酰化反应（皂化）: 取 150 mg 样品 **1**，加 15 ml 5% NaOMe−MeOH 溶液回流 1 小时，然后加水水解，蒸去甲醇，水液用 CH_2Cl_2 提取，得 1a 约 135 mg. 1a，无色针状结晶 (CH_2Cl_2)，mp 205—208℃. IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3400, 2940, 2840, 2780, 1620, 1585, 1445, 1370, 1260, 1060, 750. MS m/z (%): 496 $[M]^+$, 481$[M-CH_3]^+$, 452, 434, 136(基峰, 100), ^1H NMR δ(ppm, $CDCl_3$): 7.395 (5H, m, C_6H_5−), 4.306 (1H, m, H−16), 3.880 (1H, dd, J=4.92, 4.92Hz, H−4), 2.917 (3H, brs, N−CH_3), 2.232 (6H, s, N−Me_2), 0.915 (3H, d, J=6.4Hz, CH_3−21), 0.831 (3H, s, CH_3−18). ^{13}C NMR 数据见表 1。矮陀陀碱 A 的 $LiAlH_4$ 还原: 取 150 mg 样品，用 20 ml 四氢呋喃溶解，再加 150 mg $LiAlH_4$ 还原，反应混合物回流 4 小时，常法处理，得产物 1d 约 130 mg。1d，mp 209—212℃. IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3410, 2970, 2940, 2930, 1450, 1365. MS m/z (%): 482 $[M]^+$, 467 $[M-CH_3]^+$, 438, 411$[M-71]^+$, 160(58), 72(基峰, 100). ^1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$): 7.285 (5H, m, C_6H_5), 4.310 (1H, m, H−16), 3.854 (1H, brs, H−4), 3.551 (2H, AB 系统, J=13.82Hz, D=18.02Hz, C_6H_5−CH_2−), 2.353 (6H, s, N−Me_2), 2.138 (3H, s, N−CH_3), 1.096 (3H, s, CH_3−19), 0.930 (3H, d, J=6.4Hz, CH_3−21), 0.850 (3H, s, CH_3−18). 为便于研究 ^{13}C NMR 数据的归宿，我们还将 **1** 用 CrO_3/AcOH 氧化、用 BF_3/乙醚处理、用 25% H_2SO_4 处理脱水，分别得到 1b, 1e, 1c; 在此将 1b, 1e, 1c 的 ^{13}C NMR 数据指定如表 1。

矮陀陀碱 B (2) 无色针状结晶 (丙酮/二氯甲烷). mp 233—234℃, $[\alpha]_D^{20}$+65.2° ($CHCl_3$, c 0.537). IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3410, 2950, 2920, 2860, 1728, 1626, 1600, 1440, 1380, 1255, 1238, 775, 703. HRMS: M^+(28%) 538.3760 给出分子式 $C_{33}H_{50}N_2O_4$. MS m/z (%): 538 $[M]^+$, 523 $[M-CH_3]^+$, 494, 434, 174, 72(基峰, 100). ^1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$): 7.378—7.315 (5H, m, C_6H_5CO), 5.370 (1H, dd, J=6.0, 6.0Hz, H−4), 3.229 (1H, dd, J=4.3, 10.4Hz, H−12), 2.921 (3H, s, N−CH_3), 2.334 (6H, s, N−Me_2), 2.016 (3H, s, $COCH_3$), 1.126 (3H, d, J=7.1Hz, CH_3−21), 0.708 (3H, s, CH_3−18). ^{13}C NMR 数据列于表 1。

螺旋富贵草碱 B (3) 无色针状结晶 (乙酸乙酯). mp 294—296℃, $[\alpha]_D^{22}$+31.5° ($CHCl_3$, c 0.921). 元素分析: 分子式 $C_{31}H_{46}N_2O_2$, 实测值 (%): C, 77.8; H, 9.55; N, 5.80。计算值 (%): C, 77.8; H, 9.62; N, 5.86. IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3420, 2960, 2930, 2860, 1692, 1470, 1415, 1585, 1045. MS m/z (%): 478 $[M]^+$, 463 $[M-CH_3]^+$(1), 434(3), 72(基峰, 100). ^1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$): 7.767—7.389 (4H, m, C_6H_4−), 4.332 (1H, m, H−16), 3.376 (3H, s, N−CH_3), 2.252 (6H, s, N−Me_2), 1.018 (3H, s, CH_3−19), 0.955 (3H, d, J=6.4Hz, CH_3−21), 0.909 (3H, s, CH_3−18). ^{13}C NMR 数据列于表 1。

致谢 日本富山医科药科大学菊池彻教授代为测定矮陀陀碱 A 的高分辨质谱 (HRMS) 及质谱。

参考文献

〔1〕邱明华，聂瑞麟，汪劢，周俊．清香桂碱D和矮陀陀胺碱A、B的结构．植物学报　1989；**31**（7）：535—539

〔2〕Chiu Minghua, Nie Ruilin, Li Zhongrong, Zhou Jun. Isospiropachysine, a steroidal alkaloid from Pachysandra axillaris. *Phytochemistry* 1990; **29** (12): 3927—3930

〔3〕邱明华，聂瑞麟，周俊．金丝矮陀陀植物中的两个新甾体生物碱甙．云南植物研究　1990；**12**(3)：330—334

〔4〕Kikuchi T, Uyeo S. Nishinaga T. et al. Mass spectra of pachysandra alkaloids. *Yakugaku Zasshi* 1967; **87**(6): 631—639

〔5〕Masao Tomita, Shoiichiro Uyeo, Tohru Kikuchi. Structure of pachysandrine–A, a new pregnane type alkaloid. *Chem Pharm Bull* 1967; **15**(2): 193—207